

ДИСКУССИИ

УДК 541(64+15)

О ВЛИЯНИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА РАДИАЦИОННОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Маргулис Л. А., Горелик Б. А., Семененко Э. И.

Показано существенное влияние остаточного ТГФ на образование кислородсодержащих групп в ПВХ под действием ионизирующего излучения. Предложены возможные методы удаления остаточного ТГФ из пленок ПВХ. Методами газовой хроматографии проведено сравнение методов удаления остаточного ТГФ и показано преимущество экстракции остаточного ТГФ диэтиловым эфиром с удалением последнего при нагревании в вакууме.

Вышедшие к настоящему времени работы, посвященные окислительной деструкции ПВХ [1–3], содержат подчас противоречивые результаты относительно механизма деструкции, скоростей протекающих реакций, радиационно-химических выходов продуктов и т. д.

Такие различия в результатах эксперимента, по нашему мнению, могут быть связаны с различными способами приготовления образцов до или после их термической и радиационной обработки.

Так, несмотря на то, что ряд работ [4, 5] свидетельствует о существенном влиянии остаточного растворителя на протекание процесса деструкции ПВХ, некоторые авторы уделяют этому вопросу недостаточное внимание. Рассмотрим для примера две работы [2, 6], надежность экспериментальных результатов которых, с нашей точки зрения, вызывает сомнение, так как авторы не учли влияния ТГФ на процесс деструкции полимера.

В работе [2] определение скорости и радиационно-химического выхода образования карбонильных групп проводили по ИК-спектрам растворов облученного порошка ПВХ в ТГФ.

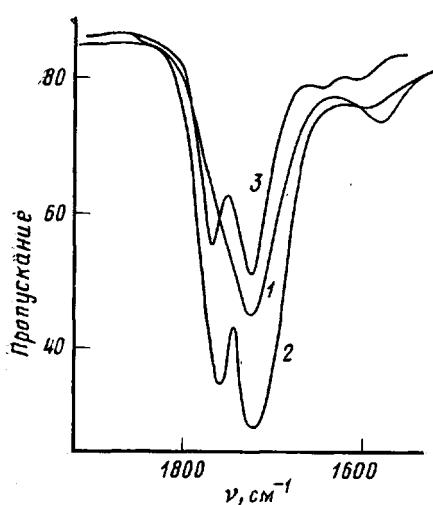
Хорошо известно, что ПВХ при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии; свободные радикалы, образовавшиеся в процессе его облучения, существуют в полимерной матрице весьма продолжительное время. При растворении облученного порошка ПВХ в ТГФ свободные радикалы, а также гидроперекиси, образовавшиеся при облучении полимера, вызывают значительное окисление самого растворителя. В свою очередь продукты окисления ТГФ, в частности перекиси, могут инициировать дальнейшее окисление ПВХ. Так как продукты окисления ТГФ поглощают в ИК-области спектра при 1720 и 1780 см⁻¹ [5], то, следовательно, в работе [2] измерялось суммарное количество карбонильных групп в полимере и окисленном растворителе.

Проведенные нами эксперименты показали, что оптическая плотность групп CO в ИК-спектре облученного ПВХ без последующего растворения в ТГФ была почти в 2 раза ниже, чем в работе [2]. Условия облучения были идентичны с указанными в работе [2].

На рисунке показаны спектры ПВХ, облученного дозой 100 кГр (мощность дозы 0,30 Гр/с) в области 1700–1800 см⁻¹. Спектр 1 соответствует облученной пленке полимера (толщина пленки 100 мкм), полученной поливом из раствора в ТГФ, с последующим удалением остаточного растворителя. Спектр 2 соответствует раствору облученного порошка ПВХ в ТГФ.

Как видно из рисунка, оптическая плотность полосы поглощения 1720 см⁻¹ почти вдвое больше для случая раствора полимера, чем для полимерной пленки.

Выбор толщины пленки 100 мкм продиктован использованием в работе [2] порошка с частицами ~100 мкм. В действительности наши данные показывают, что



ИК-спектры облученного ПВХ С-70:
1, 3 – пленка ($l=10$ (1), 40 мкм (3));
остаточная концентрация ТГФ 0,05%
(1), 15% (3); 2 – раствор в ТГФ (тол-
щина кюветы 2 мм)

CO в ИК-спектре облученного ПВХ без последующего растворения в ТГФ была почти в 2 раза ниже, чем в работе [2]. Условия облучения были идентичны с указанными в работе [2].

На рисунке показаны спектры ПВХ, облученного дозой 100 кГр (мощность дозы 0,30 Гр/с) в области 1700–1800 см⁻¹. Спектр 1 соответствует облученной пленке полимера (толщина пленки 100 мкм), полученной поливом из раствора в ТГФ, с последующим удалением остаточного растворителя. Спектр 2 соответствует раствору облученного порошка ПВХ в ТГФ.

Как видно из рисунка, оптическая плотность полосы поглощения 1720 см⁻¹ почти вдвое больше для случая раствора полимера, чем для полимерной пленки.

Выбор толщины пленки 100 мкм продиктован использованием в работе [2] порошка с частицами ~100 мкм. В действительности наши данные показывают, что

диффузионные затруднения появляются уже при значительно меньших толщинах пленки, и, следовательно, использование порошка с диаметром частиц 100 мкм приводит к диффузионному режиму окисления, что делает некорректным использование понятия «радиационно-химический выход».

К ошибочным результатам может привести не только растворение облученного порошка ПВХ в ТГФ, но и радиационная или термическая обработка пленок, недостаточно тщательно очищенных от остаточного растворителя. Процесс освобождения от остаточного ТГФ для ПВХ представляет собой сложную экспериментальную задачу.

Остаточный растворитель оказывает значительное пластифицирующее действие на полимер. Ниже представлена зависимость температуры стеклования пленки ПВХ (толщиной 50 мкм) от содержания в ней ТГФ.

T_c , °	57	63	71	80	82
ТГФ, %	5	3	1	0,07	0,05

Как видно, увеличение содержания ТГФ с 0,05 до 5% приводит к падению T_c на 25°.

Пластификация ПВХ тетрагидроураном может оказывать значительное воздействие на термоокислительную и радиационную деструкцию, увеличивая подвижность макрорадикалов и диффузию кислорода в полимерную матрицу.

Помимо пластифицирующего действия ТГФ может химически реагировать с ПВХ в процессе термоокислительной деструкции, образуя комплекс с переносом заряда с участками макромолекулы [5], а продукты окисления ТГФ инициируют радикальные реакции в полимере подобно тому, как это происходит при растворении облученного порошка ПВХ в тетрагидроуране.

Простым вакуумированием в течение 6 ч при 90° нам удалось снизить концентрацию до величины 1,5%.

В работе [6] освобождение от остаточного ТГФ проводилось путем выдерживания пленок ПВХ в вакуумном шкафу в течение 48 ч при 40°. Проведенный нами эксперимент показывает, что в обработанных таким образом пленках присутствует значительное количество остаточного растворителя, идентифицируемое по полосе 1060 см⁻¹ в ИК-спектре обработанных пленок [7]. Это обусловлено значительными диффузионными затруднениями выхода растворителя из полимера ниже температуры стеклования.

Однако из-за относительно низкой чувствительности ИК-метода и перекрывания полосы поглощения ТГФ с собственными полосами поглощения ПВХ в этой области, отсутствие полосы 1060 см⁻¹ еще не означает, что влиянием ТГФ на процесс окисления поливинилхлорида можно пренебречь. Нами показано, что наличие ТГФ в полимере в количестве менее 1,5% нельзя обнаружить по полосе 1060 см⁻¹, однако его присутствие может влиять на радиационное окисление ПВХ. В пленках полимера, содержащих ~1,5% ТГФ после облучения проявляются две полосы поглощения 1780 и 1720 см⁻¹, относящиеся к продуктам окисления ТГФ и собственно продуктам окисления ПВХ (рисунок, спектр 3).

В то же время радиационное или термическое окисление пленок ПВХ, содержащих не более 0,3% ТГФ, приводит к появлению в области 1720 см⁻¹ одной широкой полосы поглощения групп СО полимера (рисунок, спектр 1).

Таким образом, освобождение от остаточного растворителя и надежный контроль концентрации ТГФ в ПВХ есть необходимое условие получения достоверных экспериментальных данных об окислении полимера.

Одним из возможных способов удаления остаточного ТГФ из поливинилхлорида является экстракция этиловым спиртом или диэтиловым эфиром в аппарате Сокслетта. Экстракция в течение 8 сут позволяет снизить содержание ТГФ до 0,08 и 0,05% для случая этанола и эфира соответственно.

Определение остаточной концентрации ТГФ производится газохроматографическим анализом паровой фазы раствора пленки ПВХ в ДМФ.

Этанол и эфир легко удаляются из полимера выдерживанием пленок в вакууме при 79–84° в течение 4 ч. Использование эфира, по нашему мнению, является более предпочтительным ввиду низкой температуры экстракции и легкости удаления остаточного эфира из ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перер. и доп. М.: Химия, 1979, с. 38.
2. Decker C. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 12, p. 3321.
3. Salovey R., Luongo J. P. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 1, p. 209.
4. Verdu J. J. Macromolec. Sci. Chem., 1978, v. 12, № 4, p. 551.
5. Rabek J. F., Scowronski T. A., Ranby B. Polymer, 1980, v. 21, № 2, p. 226.
6. Ugbolue S. C. O., Okpe O., Basak B. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 6, p. 683.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 443.

**ON TETRAHYDROFURAN EFFECT ON RADIATION-INDUCED
AND THERMAL OXIDATION OF POLYVINYL CHLORIDE**

Margulis L. A., Gorelik B. A., Semenenko E. I.

S u m m a r y

The essential effect of residual THF on the formation of oxygen-containing groups in PVC under the action of ionizing irradiation has been shown. The possible methods of removing of residual THF from PVC films were proposed, these methods being compared one with another with the aid of gas chromatography. The advantage of extraction of residual THF by diethyl ether with removing of the latter by heating in vacuum was shown.